Die
Zersetzung schwerer Mineralöle
beim Erhitzen.

Von

Dr. Herbert Grüning.

Die
Zersetzung schwerer Mineralöle
beim Erhitzen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Herbert Grüning

aus St. Petersburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0062

Vorstehende Untersuchung wurde im organischen Laboratorium der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Geheimen Rates Professor Dr. C. Engler ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, wie auch für seine vielfachen schätzenswerten Ratschläge während meiner Studienzeit meinen wärmsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. Camps bin ich für seine vielseitige Anregung zu grossem Dank verpflichtet.

Es ist mir eine angenehme Pflichterfüllung, auch Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für das meinen Berliner Studien, sowie für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Das in der Natur vorkommende Erdöl wird zur Überführung in Handelspetroleum einer Raffination unterworfen. Zu diesem Zweck wird es aus grossen Blasen von Guss- oder Schmiedeeisen destilliert. Dabei gehen zuerst leichter siedende Teile über, die, soweit sie bis etwa 150° C. sieden, unter dem Namen Benzin, Petroläther etc. in den Handel kommen. Bei weiter geführter Destillation gehen Öle von grösserem specifischem Gewicht über, die bei Verarbeitung von amerikanischen Rohölen bis zu etwa 300°, bei russischen bis zu etwa 275° aufgefangen und nach einem chemischen Reinigungsprozess (Behandlung mit concentrierter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser) als Leuchtöl verwendet werden.

Die über 275° bezw. 300° siedenden Anteile, die wir mit dem Namen « Residuen » bezeichnen, finden schon seit langer Zeit teils zu Heizzwecken, teils zur Erzeugung von Schmierölen und Paraffin Verwendung. In neuerer Zeit wurden sie aber auch durch Überhitzung, im sogenannten Crackingprocess, auf Leuchtöl verarbeitet.

In Gegenden, in welchen die üblichen Heizmaterialien verhältnismässig schwer zu beschaffen sind, werden die Residuen als willkommener Ersatz für jene — also zu Heizzwecken — verwendet. Ihre Verbrennung findet in den sogenannten « Forsunken » statt. Diese Apparate basieren auf dem Princip der Zerstäubung der Residuen mittels Wasserdampf und Verbrennung dieser zerstäubten Massen. Die Zerstäubung mittels eines Luftstroms hat sich unzweckmässig erwiesen, da bei diesem Verfahren eine stark russende Flamme erzeugt wird, also ein Teil des Kohlenstoffs seinen Heizzweck nicht erfüllt. Dagegen wird die Verstäubung und somit auch die Verbrennung unter Anwendung von Wasserdampf in so hohem Masse erzielt, dass keine Russabscheidung stattfinden kann [1].

Durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf wird aus den Rückständen z. B. in Baku ein Produkt gewonnen, das als Schmieröl in den Handel kommt. In Amerika, wo das Erdöl durchschnittlich reicher an Paraffin ist, werden die Residuen ausser auf Schmieröle auch noch auf Paraffin verarbeitet. Das

[1] Bei der grossen Bedeutung, welche dieses Feuerungsprincip in der kaukasischen Industrie bereits erlangt hat, und der grossen Zukunft, die ihm dort bevorsteht, möge nicht unerwähnt bleiben, dass unter den zahlreichen Konstruktionen von Forsunken derjenigen von O. K. Lenz die grösste Anerkennung gebührt. Die durch ihn eingeführte Forsunke mit verstellbarem Verstäubungsspalt beseitigt die störenden Betriebsstockungen, welche von einer Versandung des Spaltes herrühren. In neuerer Zeit erfuhr dieser Apparat durch Netijksa eine geringe Abänderung.

letztere wird von den schweren Ölen durch Abkühlung ausgeschieden und durch Pressen abgetrennt.

Das Verfahren des « Crackens » ist seinem Princip nach zwar ein altes, doch erst in neuerer Zeit findet es zur Aufarbeitung der Residuen ausgedehntere Anwendung. Es beruht auf der Zersetzung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der Residuen durch Überhitzen. Dabei kann eine Beeinflussung des Reaktionsverlaufes sowohl durch Variation der Temperatur als durch geeignete Wahl des Druckes und durch Zuhilfenahme von Substanzen wie Kalk und Coak, über welche man die Dämpfe beim Überhitzen führt, veranlasst werden.

Breitenlohner [1], der anscheinend als Schöpfer des « Crackens » zu betrachten ist, lässt, um eine Spaltung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der Residuen herbeizuführen, nicht Öle, sondern die Dämpfe dieser Öle durch überhitzte Abzugsrohre gehen. In einem stark erhitzten Kessel werden die Residuen verdampft und die Dämpfe durch eine Glühvorrichtung geleitet, welche mit guter Kühlanlage verbunden ist.

Da die Destillierblase und der Zersetzungsapparat getrennte Feuerungen haben, ist man imstande je nach Bedürfnis einen stärkeren oder schwächeren Dampfstrom durch das Glührohr zu schicken und das Erhitzen des letzteren zu regulieren.

Vohl [2] versuchte zuerst eine Zersetzung schwerer

[1] D. P. J. Bd. **167**, 378; Bd. **175**, 392.
[2] D. P. J. Bd. **177**, 69.

Mineralöle verschiedenster Herkunft durch Überhitzen bei Gegenwart heftig einwirkender Reagentien, z. B. von Schwefelsäure, Ätznatron und glühendem Kalk, herbeizuführen, doch ohne günstige Resultate. Auch er kommt auf die Anwendung hoher Temperaturen (schwache Rotglut) zurück und bedient sich beim Studium einiger höherer aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Apparates von Breitenlohner, nur mit der Abänderung, dass er das Glührohr, zwecks Erlangung einer grösseren Zersetzungsfläche, teilweise mit Eisendrehspähnen ausfüllt.

Während die verschiedenen Vorschläge, poröse Körper — wie Kalk und Coak — auf überhitzte Dämpfe einwirken zu lassen, sich nicht bewährt haben, sind in der Folge zwei Verfahren herausgebildet worden, von denen das eine, das der Druckdestillation nach Krey [1], das andere der bereits erwähnte einfache Crackingprocess ist.

Krey's Verfahren ist kurz folgendes: In einer starken gusseisernen Destillierblase werden die Residuen unter einem wechselnden Druck von 4 bis 10 Atm. erhitzt. Der Helm der Blase ist vor dem Kühler durch ein Ventil verschlossen, dessen Gegendruck gegen die ausströmenden Öldämpfe durch Belastung von aussen geregelt wird. Hierauf folgt ein Schlangenkühler zur Condensation der Destillate. Die verschiedenen Destillate gehen alsdann durch einen kleinen Glascylinder, in dem ihr specifisches Gewicht fortwährend durch ein darin schwimmendes Aräo-

[1] D. R.-P. Nr. 37728.

meter ermittelt wird, worauf sie in einem cylindrischen Behälter von Kesselblech aufgefangen werden.

Das andere, im engeren Sinne « Cracken » genannte Verfahren, besteht in einem Überhitzungsprocess, welcher eine Zersetzung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der Residuen bewirkt und auf der Berührung der Öle oder deren Dämpfe mit den heissen Wänden des Destillierapparates basiert. Dieser besteht aus einem cylindrischen, aufrechtstehenden, gusseisernen Kessel, der mit Condensationsdomen und Dephlegmatoren versehen ist. Der Kessel muss einen recht hohen Steigraum haben, damit die Öldämpfe einen grossen Weg im Kessel selbst zurücklegen und so Gelegenheit finden, sich partiell zu condensieren und an den überhitzten Seitenwänden herabzufliessen, wobei sie eine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen mit geringerer Kohlenstoffatomzahl erfahren, die in Dampfform abgeleitet und in der anschliessenden Kühlvorrichtung verdichtet werden.

Die chemischen Processe, die beim Cracken vor sich gehen, lassen sich an der Hand der folgenden Betrachtungen erklären.

Durch Temperatursteigerung werden hier Reaktionen veranlasst, welche unter Wärmeverbrauch verlaufen und als Spaltungserscheinungen anzusehen sind. Die Spaltungsprodukte sind aber zum grossen Teil sehr labile und reaktionsfähige Gebilde ; deswegen folgen den Spaltreaktionen Condensationserscheinungen dieser Dissociationsprodukte, indem complexe Körper entstehen. Letztere zerfallen ihrer-

seits wieder ; ihre Spaltprodukte unterziehen sich wieder Aufbaureaktionen, und dieses Spiel wiederholt sich mehr oder weniger oft und mehr oder weniger rasch, je länger, bezw. je höher die Erhitzung erfolgt.

Es entsteht die Frage, in welcher Weise solche Spaltungen und die damit verbundenen Aufbaureaktionen verlaufen ?

Es ist wahrscheinlich, dass allgemeine, einfache Gesetzmässigkeiten dafür bestehen, doch sind dieselben für hochmolekulare Ausgangsmaterialien nicht aufgeklärt, und man ist auf Analogieen mit Verhältnissen beschränkt, die bei niedrigen Gliedern der Kohlenwasserstoffreihen beobachtet worden sind.

In erster Linie handelt es sich um die Frage, ob die Spaltungen qualitativ von der Temperatur abhängig sind und nur in ihrem zeitlichen Verlauf durch die Höhe der Temperatur beeinflusst werden, oder ob mit wachsender Temperatur qualitativ verschiedene Spaltprodukte entstehen.

Überträgt man das eben Gesagte auf die pyrogene Zersetzung des Butans, so wäre zu entscheiden, ob stets eine Spaltung in dem Sinne der Gleichung

$$C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6 \quad ,$$

jedoch bei verschiedenen Temperaturen (600-1000° C.) mit wachsender Geschwindigkeit vor sich gehe, oder ob die Spaltung mit wachsender Temperatur ganz oder teilweise im Sinne einer anderen Gleichung, z. B.

$$C_4H_{10} \quad C_2H_4 + C_2H_6 \quad ,$$

erfolgen könne.

Über diesen wichtigen Punkt besteht auch bei

den relativ gut untersuchten Kohlenwasserstoffen mit wenigen Kohlenstoffatomen keine vollständige Gewissheit.

Haber[1] hat festgestellt, dass die Reaktion der Wasserstoffabspaltung in einem charakteristischen Zusammenhang mit der Temperatur steht, insofern als bei niedrigen Temperaturen, 600-800°, bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur Spaltung von Kohlenstoffketten eintritt, elementarer Wasserstoff aber nicht abgespaltet wird, während sich diese Reaktion von 900° aufwärts stark bemerklich macht. Dass die Spaltung der Kohlenstoffketten bei den niederen aliphatischen Gliedern gleichartig und bei den verschiedenen Temperaturen nur zeitlich verschieden abläuft, ist durch seine Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher gestellt.

Bei den Residuen, die gecrackt werden, darf, sofern es zulässig ist, diese Haber'schen Ergebnisse auch für hochmolekulare Gebilde als gültig zu betrachten, Abspaltung von elementarem Wasserstoff nicht erwartet werden. Das scheint in der That zuzutreffen, da Breitenlohner und Vohl[2] ähnliche Beobachtungen gemacht haben und auch C. Engler in Gemeinschaft mit seinen Schülern Wasserstoffbildung beim Zersetzen von schweren Ölen durch Überhitzen unter Druck quantitativ nur in ganz geringem Masse nachgewiesen hat.

[1] Habitationsschrift, Karlsruhe 1895. (München R. Oldenbourg.)

[2] D. P. J. Bd. **177**, 73, 74.

Was die Stelle der Spaltung anbelangt, so hat Haber Spaltung stets in dem Sinne beobachtet, dass kleine endständige Glieder abgesprengt wurden und ein ungesättigter grosser Rest zurückblieb. Thorpe und Young[1] hingegen beobachteten Spaltung in der Mitte der Kette, in ein Olefin und ein Paraffin der gleichen Reihe.

Nun sind freilich die Bedingungen sowohl der Thorpe- und Young'schen, als der Haber'schen Versuche von den Bedingungen des technischen « Crackens » abweichend. Thorpe und Young destillieren unter Druck, Haber thut dasselbe ohne Druck in der Weise, dass die Zersetzungsprodukte so schnell wie möglich abgekühlt und entfernt werden. Der technische Crackingprocess differiert von Thorpe und Young's Bedingungen infolge des fehlenden Druckes, von Haber's Bedingungen infolge des Rückflusses der Zersetzungsprodukte.

Über den Einfluss des Druckes auf die Spaltstelle wissen wir gar nichts ; über den Einfluss des Erhitzens unter Rückfluss im Gegensatz zum Erhitzen unter sofortiger Entfernung der Spaltprodukte lässt sich so viel sagen, dass das Reaktionsbild dadurch jedenfalls wesentlich verändert werden kann. Es ist dabei weniger wichtig, dass die Spaltprodukte, weil sie der Erhitzung nicht entzogen werden, weiter verändert werden. Denn wenn dadurch auch bewirkt wird, dass das Reaktionsbild verwickelter wird, so würde doch der Charakter der Produkte, d. h. das

[1] Ann. Chem. Pharm. **165**, p. 1.

Verhältnis von gasförmigen Olefinen und Paraffinen zu flüssigen und festen Olefinen und Paraffinen, nicht variieren, so lange über die Spaltstelle dasselbe Gesetz gilt. Aber durch die fortdauernde Erhitzung, die mit dem Verfahren unter Rückfluss verbunden ist, wird Reaktionen erlaubt, in den Vordergrund zu treten, welche eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit haben und deshalb unter den Haber'schen Bedingungen gar nicht beobachtet werden konnten.

Sonach lässt uns die Analogie sowohl gegenüber den Thorpe- und Young'schen als gegenüber den Haber'schen Versuchen im Stich, insoweit es sich um die Spaltstelle handelt, und kann über diese ausschliesslich auf Grund einer besonderen Untersuchung des Crackingprocesses geurteilt werden. Zu einer solchen würde ein quantitatives und qualitatives Studium der gasförmigen, der festen und flüssigen Produkte neben dem des Ausgangsmaterials gehören.

Mir standen nur die flüssigen Produkte eines Crackingprocesses zur Verfügung, der auf Veranlassung des Herrn Geheimen Rates Engler von einer galizischen Raffinerie ausgeführt worden war.

Dieses Material bestand — wie gezeigt werden wird — aus Paraffinen, deren prozentuale Menge mit steigendem Siedepunkt der Crackingprodukte abnimmt; aus Olefinen, deren prozentuale Menge mit steigendem Siedepunkt zunimmt, aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen in geringeren Mengen.

Diese Ergebnisse gestatten keine genaue Präcisierung des Spaltungsverlaufes; jedenfalls ist die

Menge der Paraffine so gross, dass die Öle eher den Produkten von Thorpe und Young sich nähern, als denen Haber's, welche ihrerseits mit den Ölgascondensaten von Armstrong und Miller [1] viel Ähnlichkeit haben.

Mit den Ölen von Thorpe und Young gemeinsam ist das Wachsen des Olefingehaltes mit steigendem Siedepunkte der Crackingprodukte. Diese Erscheinung findet auch nach C. Engler und Jezioronski [2] bei den Erdölfraktionen statt, so dass es scheint, dass hier wie dort Spaltung unter Bildung längerer paraffinischer Spaltstücke eingetreten ist, und dass die specifisch den Temperaturen der Rotglut zukommende Spaltung in niedermolekulare, paraffinische, gasförmige Glieder und hochmolekulare, flüssige Olefine zurücktritt.

Das Vorhandensein der Naphtene berührt sich einerseits mit den Beobachtungen, die man am Erdöl macht, anderseits mit den Beobachtungen Haber's, der ringförmige, naphtenartige Körper in den Zersetzungsprodukten des Hexans bei relativ niederer Temperatur (600-800°) als charakteristische Begleiter der Paraffine gasanalytisch nachgewiesen hat.

Das Vorhandensein aromatischer Körper entspricht den Beobachtungen, die Liebermann und Burg [3], Wichelhaus und Salzmann [4], Atter-

[1] Chem. Soc. J. **1886**, 74 ff.
[2] Ber. der D. chem. Ges. **28**, 2501.
[3] Ber. der D. chem. Ges. **11**, 723.
[4] Ber. der D. chem. Ges. **11**, 902, 1431.

berg[1], Letny[2] über die Entstehung jener gemacht, und die Dworkowitsch[3] zu den Versuchen geführt haben, Ölgasteer — also ein den Crackingprodukten verwandtes Material — unter Bedingungen darzustellen, die ihn zur weiteren Verarbeitung auf aromatische Verbindungen geeignet machen.

[1] Ber. der D. chem. Ges. **11**, 1222.

[2] Ber. der D. chem. Ges. **11**, 1210.

[3] W. Scheithauer, « Fabrikation der Mineralöle », Braunschweig Vieweg, 1895.

Bolley-Engler, Handbuch der chem. Technologie, I. Bd., II. Gr., II. Abt., II. Tl.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Physikalische Eigenschaften des Crackingöles.

Das zu nachstehenden Versuchen verwendete Crackingöl hat mit den gewöhnlichen rohen Erdölen dem Äussern nach viel Ähnlichkeit. Es stellt eine braunschwarze Flüssigkeit von blauer Fluoressenz bei auffallendem Licht dar und verbreitet, wie die meisten Erdöle, einen unangenehmen, den Schmierölen eigenen Geruch, der von Acetylenen und Fettsäuren herrühren mag.

Bei gewöhnlicher Temperatur wie bei einer solchen von 0° ist es dünnflüssig. Paraffinausscheidung konnte nicht beobachtet werden. In Petroläther ist es ohne Rückstand löslich. Der Beginn des Siedens liegt bei 57°. Die Viscosität wurde im Engler'schen Viscosimeter [1] mit einer Auslauföffnung von 1,8 mm Durchmesser bestimmt; hierbei hat Wasser von 21° C. eine Ausflusszeit von 54 Sek. Die Ausflusszeit des Öles beträgt bei gleicher Temperatur 100 Sek.; somit ist die specifische Viscosität desselben 1,851.

[1] D. P. J. **1885**, 258, 126.

Das specifische Gewicht — mittels der Mohr'schen Wage ermittelt — beträgt 0,8769 bei 15° C.

Normaldestillation des Crackingöles.

Zur Beurteilung der Verwendbarkeit eines Rohöles ist es erforderlich, vor allem zu wissen, in welcher Menge die zwischen bestimmten Temperaturgrenzen siedenden Anteile in ihm vorhanden sind; daher unterwirft man das Öl der fraktionierten Destillation.

Wie bereits im ersten Teil dieser Abhandlung betont, spielt bei der Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen im allgemeinen die Dauer und der Grad der Erhitzung eine wesentliche Rolle. Obschon bei einer Normaldestillation nur mit kleinen Mengen gearbeitet wird, so muss doch auch hier — wenn auch in geringem Masse — ein Crackingprocess vor sich gehen. Letzterer wird je nach der Grösse des Kolbens, der Dauer und dem Grad des Erhitzens verschieden verlaufen und ebenso verschiedene Resultate ergeben. C. Engler[1] hat nun bestimmte Dimensionen für den zu diesem Zweck dienenden Fraktionierapparats festgesetzt und auch in Bezug auf die Art des Erhitzens genaue Normen vorgeschrieben. Bei der Normaldestillation werden 100 ccm Öl angewendet. Wird die Destillation unter genauer Befolgung der Engler'schen Vorschrift geleitet, so geben die erhaltenen Resultate ungefähr die Ausbeute in Volumpro-

[1] Chem. Ind. **1885**, 44. Verhandlung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses **1887**, November.

zenten an, welche man bei der technischen Verarbeitung des Öles und zwar auf Essenzen, Brennöl und Schmieröle erhält.

Beginn des Siedens 57°.

Fraktion	I ccm	II ccm	Mittel ccm
bis-125°	1,8	2,0	1,90
125-150°			
150-175°	0,8	0,8	0,80
175-200°			
200-225°	2,0	2,2	2,10
225-250°	6,0	5,9	5,95
250-275°	12,5	12,8	12,65
275-300°	17,6	17,5	17,55
300-325°	19,3	20,0	19,65
325-350°	20,8	20,6	20,70

Hiernach enthält das Crackingöl an

		I. Vol. %	II. Vol.%	Mittel Vol. %
Essenzen	(bis 150°)	1,8	2,0	1,90
Brennöl	(150-300°)	38,9	39,2	39,05
Schmierölen	(300-350°)	40,1	40,6	40,35
Rückstand		19,2	18,2	18,70

Als auffallend ist die geringe Menge von Essenzen im Vergleich zu derjenigen in den Rohölen zu bezeichnen. Während bei letzteren der Essenzgehalt, sofern es sich um amerikanische, russische und galizische Öle handelt, zwischen 5-15 % und mehr schwankt, erreicht er in diesem Falle nur die Höhe von 1,9 %. Dieses Resultat soll aber keineswegs Anlass zu der Behauptung geben, die Crackingöle müssten immer essenzarm sein.

Beim Crackingprocess ist das Verhältnis der entstandenen specifisch leichteren und specifisch schwereren Kohlenwasserstoffe aus früher angeführten Gründen ziemlich constant [1]. Je mehr also leichte Produkte, z. B. Anfangsglieder der Methan- und der Äthylenreihe entstehen, desto grösser ist auch die gebildete Menge von coakartigem Rückstand. Umgekehrt kann das Cracken derart geleitet werden, dass sich wenig schwer condensierbare und ebenso wenig coakige Teile bilden, sondern vorwiegend gute, flüssige, als Brennöl verwendbare Produkte entstehen.

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten über das Verhältnis von leichten und schweren Crackingprodukten und bei Betrachtung der Resultate, welche die Normaldestillation lieferte, kommen wir zum Schluss, dass bei der Darstellung dieses Öles grössere Mengen von Gasen entwichen sein müssen, viel Coak zurückgeblieben ist und die Bedingungen für die Bildung der hoch siedenden Anteile viel günstigere waren als für die der leichter siedenden.

B. Chemische Natur der Kohlenwasserstoffe des Crackingöles.

Alle Erdöle, welcher Herkunft sie auch sein mögen, bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, denen nur in geringen Mengen Sauerstoff-,

[1] Veit, « Das Erdöl », 1892.

Schwefel- und Stickstoffverbindungen beigemengt sind. Krämer und Böttcher [1] und C. Engler [2] haben eine ganze Reihe von Analysen verschiedener Erdöle ausgeführt. Die gefundenen Durchschnittszahlen für die Zusammensetzung des Petroleums werden in folgender Aufstellung wiedergegeben :

Kohlenstoff	79,5	bis	88,7	%
Wasserstoff	9,6	»	14,0	»
Sauerstoff		»	6,9	»
Schwefel		»	1,3	»
Stickstoff		»	1,1	»

Im Crackingöl konnten die drei letzten Elemente nicht nachgewiesen werden. Was aber die Arten der Kohlenwasserstoffe in diesem betrifft, so haben nachstehende Untersuchungen ergeben, dass das Crackingöl — wie alle Erdöle vorwiegend — aus Kohlenwasserstoffen besteht, die aber nicht einer einzigen Reihe angehören. Insoweit man die Erdöle bis jetzt untersucht hat, wurden darin nicht bloss zahlreiche, Glieder einzelner homologen Reihen, sondern auch Glieder sehr verschiedener Kohlenwasserstoffreihen nachgewiesen. So vor allem sehr viele Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, ferner Äthylene und Acetylene, Naphtene, aromatische Kohlenwasserstoffe. Die relativen Mengen der einzelnen Reihen in den verschiedenen Erdölen variieren sehr beträchtlich. So enthalten z. B. die pennsylvanischen Öle vorwiegend

[1] Verhandlung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, Nov. **1887**, 554.

[2] Ibid., Nov. **1887**, 648.

Paraffine, die kaukasischen aber hauptsächlich Naphtene. Aber es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen in sämtlichen Ölen vertreten sind, nur in sehr verschiedenen relativen Mengen, ja sie können in Einzelfällen so zurücktreten, dass ihr Nachweis schwierig wird.

Die Componenten des Erdöls lassen sich in zwei Klassen teilen, von denen die einen mit concentrierter Schwefelsäure reagieren, die anderen aber in derselben gar nicht oder nur wenig löslich sind. Zu jenen gehören die Glieder der ungesättigten Acetylen-, Äthylen- und Benzolreihe, während zur zweiten Klasse die gesättigten Kohlenwasserstoffe gehören ; die Naphtene werden nur von rauchender Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure und Lösung zu Benzolsulfosäure etc. angegriffen. Die Paraffine mögen vorläufig zu letzterer Gruppe gezählt werden, obgleich sie — wenn auch langsam — von Schwefelsäure angegriffen werden, worauf ich noch später zurückkomme.

1. Darstellung des « Ausgangsmateriales ».

Aus einer grösseren Partie des rohen Crackingöles wurden aus $1\frac{1}{2}$ bis 2 Liter fassenden Retorten etwa 8 Liter des bis 200° siedenden Öles abdestilliert. Zu dieser Destillation, die nur ein rohes Abtreiben der leicht siedenden Anteile ist, sind einige Beobachtungen zu erwähnen. Fraktionskolben mit langem Halse eignen sich wegen unnötiger Verlängerung des Destillationsprocesses nicht für diese Rohdestillation. Da das

Destillat doch wiederholt fraktioniert werden muss, kann man die Retorte so hoch mit dem rohen Öl füllen, dass nur kein direktes Übersteigen beim Kochen stattfindet.

Das Destillat wurde über Chlorcalcium getrocknet und von neuem destilliert, wobei ich etwa 6 Liter eines bis 200° siedenden Öles erhielt. Das so gereinigte Öl werde ich im weiteren als « Ausgangsmaterial » bezeichnen.

In der folgenden Schilderung des experimentellen Teiles meiner Untersuchungen werde ich alle von mir beobachteten Thatsachen aufs genaueste beschreiben, wenn auch manches auf den ersten Blick als unnötig erscheinen mag. Die Petroleumlitteratur ist zwar eine sehr ausgedehnte, aber nur verhältnismässig wenige Arbeiten haben den Vorzug, genaue Angaben der Versuchsbedingungen und eingehende Beschreibungen des Verlaufs der einzelnen Reaktionen zu geben. Dieser Missstand macht sich bei einem Rohprodukt, dass ein fast unentwirrbares Gemisch von Kohlenwasserstoffen bildet, besonders unangenehm fühlbar.

2. Nachweis der Olefine.

Das Mengenverhältnis von Kohlenwasserstoffen, die von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen werden, zu solchen, die gegen diese Säuren sich indifferent verhalten, bedingt mit den Wert des aus dem Rohöl dargestellten Brennöls. Je mehr nicht angreifbare Öle vorhanden sind, desto leichter und heller brennen die betreffenden Erdöle auf unseren

Lampen. Doch nicht bloss aus diesem Grunde wurde das Crackingöl zunächst nach dieser Richtung untersucht, sondern vor allem auch, weil die so erhaltenen Resultate einen wichtigen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Verlaufs des Zersetzungsprocesses bieten. Um einen ungefähren Anhaltspunkt für die Quantität der nach den Betrachtungen der « Einleitung » jedenfalls zu erwartenden Olefine zu bekommen, wurde eine Probe des « Ausgangsmateriales » in die unten genannten Fraktionen zerlegt und wie folgt mit Schwefelsäure behandelt.

10 ccm jeder Fraktion wurden mit 30 ccm concentrierter, 2 $^1/_2$ %iger rauchender und zweimal mit derselben Menge 5 %iger rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Da nun auch nach längerem Stehen nicht alle Schwefelsäure sich aus den Ölen abgesetzt hatte, so musste noch eine Reinigung derselben vorgenommen werden. Zuerst wurden die Fraktionen mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, alsdann mit Kaliumcarbonat und Wasser (unter immer erneuter Zugabe von Kaliumcarbonat) so lange gewaschen, bis keine Emulsion mehr eintrat. Das so gereinigte Öl wurde über Kaliumcarbonat getrocknet.

Das Schütteln der Öle mit den einzelnen Reagentien erfolgte in graduierten Büretten, wobei immer dieselbe Anzahl von Stössen (200) beibehalten wurde, um möglichst gleiche Versuchsbedingungen zu erzielen. Ferner möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass sämtliche Fraktionen, bis auf die zwischen 160-200° siedende, mit der Säure geschüttelt werden konnten, ohne sich merklich zu erwärmen.

Die Volumabnahme der Fraktionen — bei vorstehender Behandlung mit concentrierter und dann mit 2 $^1/_2$ %iger rauchender Schwefelsäure — ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich. Die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure erfolgte wegen Schwerlöslichkeit gewisser Äthylene in concentrierter Schwefelsäure und weil infolge geringer Wasserbildung stets etwas Verdünnung der Säure eintritt.

Fraktionen	bis 85°	85-110°	110-135°	135-160°	160-200°
Angew. Subst.	10ccm	10ccm	10ccm	10ccm	10ccm
Nach Behand. mit conc. H_2SO_4 . .	8,90	8,60	8,50	8,35	7,85
Nach Behand. mit $2^1/_2$%iger r. H_2SO_4	8,75	8,35	8,30	7,85	7,35
Volumabn. in %	12,50	16,50	17,00	21,50	26,50

Die vorstehenden Volumabnahmen dürften dem Olefingehalt der betreffenden Öle entsprechen. Sie zeigen, dass mit zunehmender Siedetemperatur auch der Olefingehalt steigt.

Um womöglich noch einen erheblichen Teil der Naphtene und Benzole zu beseitigen und möglichst reine Paraffine zu erhalten, wurde nun noch zweimal mit 5 %iger rauchender Schwefelsäure im gleichen Verhältnis (10 : 30) ausgeschüttelt. Es fand hierbei noch weitere erhebliche Absorption statt.

Fraktionen	bis 85°	85-110°	110-135°	135-160°	160-200°
Angew. Subst.	8,75ccm	8,35ccm	8,30ccm	7,85ccm	7,35ccm
Nach Behand. mit 5 %iger r. H_2SO_4	8,40	8,30	7,90	7,60	7,10
Nach Behand. mit 5 %iger r. H_2SO_4	8,25	8,15	7,70	7,25	6,15
Gesamtvolumabnahme nach Beh. mit Schwefelsäure in %	17,50	18,50	23,00	27,50	38,50

Nach Versuchen, die im hiesigen Laboratorium durch Th. Lehmann [1] ausgeführt worden sind, ist indessen nicht anzunehmen, dass man auf diesem Wege ein völlig richtiges Bild von der Zusammensetzung der Öldestillate erhält; zumal bei höheren Homologen des Methans zeigt sich ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen in Schwefelsäure.

Um nun noch auf anderem Wege einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Olefinen zu gewinnen, unterwarf ich jede der obigen Fraktionen einer Reihe von Pauschal-Analysen vor und nach ihrer Behandlung mit Schwefelsäure.

Die dabei erhaltenen Resultate sind in folgenden Analysen-Protokollen wiedergegeben.

[1] Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz **1897.**

I. Vor der Behandlung mit Schwefelsäure.

Fraktion bis 85°:

I. Angw. Sub. = 0,1389 g	II. Angw. Sub. = 0,2053 g
Gef. CO_2 = 0,4335 g	Gef. CO_2 = 0,6395 g
Gef. H_2O = 0,1895 g	Gef. H_2O = 0,2808 g
C = 8,509 %	C = 84,95 %
H = 15,11 »	H = 15,19 »

Fraktion 85-110°:

I. Angw. Sub. = 0,1530 g	II. Angw. Sub. = 0,1775 g
Gef. CO_2 = 0,4796 g	Gef. CO_2 = 0,5555 g
Gef. H_2O = 0,2014 g	Gef. H_2O = 0,2332 g
C = 85,49 %	C = 85,35 %
H = 14,64 »	H = 14,59 »

Fraktion 110-135°:

I. Angw. Sub. = 0,1583 g	II. Angw. Sub. = 0,2111 g
Gef. CO_2 = 0,4945 g	Gef. CO_2 = 0,6592 g
Gef. H_2O = 0,2008 g	Gef. H_2O = 0,2688 g
C = 85,19 %	C = 85,16 %
H = 14,09 »	H = 14,14 »

Fraktion 135-160°:

I. Angw. Sub. = 0,1225 g	II. Angw. Sub. = 0,1327 g
Gef. CO_2 = 0,3858 g	Gef. CO_2 = 0,4174 g
Gef. H_2O = 0,1559 g	Gef. H_2O = 0,1692 g
C = 85,87 %	C = 85,75 %
H = 14,12 »	H = 14,16 »

Fraktion 160-200° :

I. Angw. Sub. = 0,1255 g
Gef. CO_2 = 0,3976 g
Gef. H_2O 0,1525 g
C 86,37 %
H 13,50 »

II. Angw. Sub. = 0,2152 g
Gef. CO_2 = 0,6789 g
Gef. H_2O = 0,2633 g
C 86,01 %
H = 13,59 »

II. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

Zu nachstehenden Analysen wurden, wie ersichtlich, auffallend geringe Mengen Substanz angewendet. Eine Reihe von Analysen, die unter Anwendung der herkömmlichen Menge von Substanz (0,2 — 0,3 g) ausgeführt wurden, ergaben zu geringe Werte für Kohlenstoff, weil beim vorsichtigen Näherrücken mit den Flammen an die Substanz, diese offenbar einem Destillationsprocess, begleitet von einer Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, unterworfen wurde, infolge wovon sich im Inneren des Kügelchens Graphit ausschied. Dieser konnte auch durch Glühen im Sauerstoffstrom nicht völlig verbrannt werden. Dagegen nahmen die Verbrennungen einen normalen Verlauf, wenn geringere Mengen Substanz angewendet wurden.

Auch zu den in Kapitel « Paraffine » und « Naphthene » aufgeführten Analysen wurden aus dem gleichen Grunde nur geringe Mengen Substanz angewendet.

Fraktion bis 85° :

I. Angw. Sub. = 0,0656 g
Gef. CO_2 = 0,2032 g
Gef. H_2O = 0,0921 g
C = 84,45 %
H = 15,55 »

II. Angw. Sub. = 0,0758 g
Gef. CO_2 = 0,2348 g
Gef. H_2O = 0,1084 g
C = 84,43 %
H = 15,83 »

Fraktion 85-110°:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0926 g	Angw. Sub. = 0,0987 g
Gef. CO_2 = 0,2885 g	Gef. CO_2 = 0,3080 g
Gef. H_2O = 0,1301 g	Gef. H_2O = 0,1359 g
C = 84,96 %	C = 85,10 %
H = 15,55 »	H = 15,30 »

Fraktion 110-135°:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0947 g	Angw. Sub. = 0,1100 g
Gef. CO_2 = 0,2960 g	Gef. CO_2 = 0,3435 g
Gef. H_2O = 0,1290 g	Gef. H_2O = 0,1512 g
C = 85,21 %	C = 85,29 %
H = 15,10 »	H = 15,27 »

Fraktion 135-160°:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,2041 g	Angw. Sub. = 0,1714 g
Gef. CO_2 = 0,6369 g	Gef. CO_2 = 0,5351 g
Gef. H_2O = 0,2739 g	Gef. H_2O = 0,2293 g
C = 85,10 %	C = 85,14 %
H = 14,91 »	H = 14,85 »

Fraktion 160-200°:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,1472 g	Angw. Sub. = 0,22175 g
Gef. CO_2 = 0,45835 g	Gef. CO_2 = 0,6910 g
Gef. H_2O = 0,19670 g	Gef. H_2O = 0,2961 g
C = 84,92 %	C = 84,98 %
H = 14,84 »	H = 14,89 »

In der folgenden Tabelle sind die Durchschnittszahlen wiedergegeben zugleich mit den für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe berechneten Werten.

Fraktionen	Gefunden		Berechnet für		
	Vor d. Beh. mit H_2SO_4	Nach d. Beh. mit H_2SO_4	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}	
bis 85°	C = 85,02 H = 15,15	84,44 15,69	85,72 14,28	C_6H_{14}	83,72 16,28
85-110°	C 85,42 H 14,61	85,03 15,42	idem	C_7H_{16}	84,00 16,00
110-135°	C 85,77 H 14,11	85,25 15,18	idem	C_8H_{18}	84,21 15,79
135-160°	C 85,81 H 14,14	85,12 14,88	idem	C_9H_{20}	84,37 15,63
160-200°	C = 86,16 H = 13,54	84,95 14,87	idem	$\frac{C_{10}H_{22} + C_{11}H_{24}}{2}$	84,56 15,45

Aus dieser Zusammenstellung der prozentualen Zusammensetzung der Öle vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure geht hervor, dass sie sich ursprünglich den Grenzwerten der Olefine nähern, nach der Schwefelsäurewäsche aber sich die gefundenen Zahlen vielmehr an die für Grenzkohlenwasserstoffe berechneten anlehnen. Mit anderen Worten: in den Ölen sind vor der Reinigung Olefine enthalten gewesen.

Auch bezüglich der obigen Behauptung, dass die Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt zunimmt, finden wir in der ersten Columne der vorstehenden Tabelle eine Bestätigung. Während nämlich die bei den zwei niedriger siedenden Fraktionen für Wasserstoff gefundenen Werte den für Olefine berechneten übersteigen und die für Kohlenstoff gefundenen Werte den für Olefine berechneten nicht erreichen, ist dieses Verhältnis bei den drei höheren Fraktionen ein genau umgekehrtes, und zwar übersteigt der gefundene Kohlenstoff mit wachsendem Siedepunkt der Fraktionen immer mehr den für Olefine berechneten, da letztere immer mehr zur Herrschaft über die Paraffine gelangen.

Daraus halte ich die Anwesenheit von Olefinen für erwiesen; allerdings müssten sich nach Entfernung der Olefine die Analysenzahlen viel mehr den Werten für die Paraffine nähern. Wird aber neben sämtlichen Olefinen auch ein Teil der Paraffine und der Benzolhomologen durch die Schwefelsäure entfernt, so sind die Naphtene imstande, den Prozentgehalt an Kohlenstoff wieder zu heben, also den an Wasserstoff herabzudrücken.

Bei der Fraktion 160-200° findet diese Annahme die überzeugendste Bestätigung. Beim Schütteln dieser Fraktion mit 5 %iger rauchender Schwefelsäure fand eine unerwartete, starke Erwärmung statt, wobei die Naphtene, die ja in der Wärme sehr wohl von rauchender Schwefelsäure angegriffen werden, von letzterer gelöst wurden, so das nur paraffinische Kohlenwasserstoffe zur Analyse gelangten. Die gefundenen Zahlen nähern sich auch in auffallender Weise den für diese Fraktion berechneten Paraffinwerten.

In den letzten Jahren ist im hiesigen Laboratorium fast ausschliesslich diese Schwefelsäuremethode zum Nachweis der Olefine angewendet worden. Nachdem sich aber nun erwiesen hatte, dass sie nicht ganz einwandfrei ist, kehrte ich zur Anwendung der Methode zurück, bei welcher die Äthylene als Bromide ausgeschieden und bestimmt werden. Zur Abscheidung der Äthylene ist die Methode bereits von C. Engler [1], zur Bestimmung jener später auch von Heusler [2] als brauchbar beschrieben worden.

Der Grundgedanke der Bromierungsmethode, wie sie hier ausgeführt wurde, ist der, dass bei Einwirkung von Brom auf ein Gemisch ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe zuerst jene Brom addieren und dann erst diese mit Brom Substitutionsprodukte bilden. Diese beiden chemischen Vorgänge können bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaktion

[1] Verhandlung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, Nov. 1887.

[2] Ber. der D. chem. Ges. **25,** 1670 und **28,** 490.

getrennt werden, wobei die leicht wahrnehmbare Bromwasserstoffabspaltung den Beginn der Substitutionsreaktion deutlich anzeigt und die Trennung der Olefinderivate von den Paraffinderivaten wesentlich erleichtert.

Das « Ausgangsmaterial » wurde in folgende, den Siedepunkten der einzelnen Olefine entsprechende Fraktionen zerlegt : bis 85°, 85-110°, 110-135°, 135-160°, 160-185°. Behufs Isolierung der Äthylenbromide wurde die Bromierung folgendermassen geleitet.

a) *Bromierung der Fraktion bis 85°.*

In dieser Fraktion müssen die verschiedenen Hexylene, z. B. Normalhexylen oder Butyläthylen (Sdp. 68°), β-Hexylen oder Methylpropyläthylen (Sdp. 67°), Pseudobutyläthylen (Sdp. 70°), Tetramethyläthylen (Sdp. 73°) u. s. w. enthalten sein. Indessen ist nicht ausgeschlossen, sondern wahrscheinlich, dass diese Fraktion auch höhere Homologe enthält, also Heptylene, z. B. Pseudoheptylen (Sdp. 83-84°), das Heptylen vom Sdp. 75-80° (das synthetisch aus Methyläthylisopropylcarbinol erhaltbar ist), Methylpseudobutyläthylen (Sdp. 78-80) ; selbst Octylene sind nicht ausgeschlossen.

250 ccm resp. 175 g wurden mit 36 g Brom [1] versetzt.

Das Öl war in zwei Portionen geteilt worden

[1] Eine Menge, welche 10,8 % Hexylen in das Bromid überführen könnte.

und im gleichen Volumen absoluten Äthers gelöst. Diese ätherische Lösung wurde während der Bromierung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz auf der Temperatur 8-10° unter Null gehalten. Bei dieser Temperatur und bei langsamer Zugabe des Broms aus einer Brombürette fand erst nach einiger Zeit Bromwasserstoffabspaltung statt und konnte somit der Beginn der Substitution paraffinischer Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. In diesem Zeitpunkt färbte sich die ätherische Lösung weingelb. Nun wurde das ganze Gemisch, bestehend aus unverändertem Öl, absolutem Äther, den Bromadditionsprodukten der Olefine und nur geringen Mengen von Paraffinbromiden, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit dem Äther gehen zuerst die unveränderten Öle über und schwimmen auf dem Wasser. Wenn eine grössere Menge leichter Öle übergetrieben worden, muss die Vorlage wiederholt gewechselt werden, um den Zeitpunkt zu treffen, wann alles leichte Öl abdestilliert ist und die als schwere Öltropfen im Wasser niedersinkenden Bromide überzugehen anfangen, welche gesondert aufgefangen, vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium an einem dunklen, kühlen Ort getrocknet werden. Bei der Destillation mit Wasserdampf ist noch zu bemerken, dass die leichten Öle in 15-30 Minuten übergehen, die schweren aber 5-6 Stunden brauchen. Zwischen den schwimmenden und sinkenden Ölen kann eine wechselnde Menge von so zu sagen stagnierendem Öl beobachtet werden, welches offenbar teils aus leichten, teils aus schweren Öltröpfchen besteht und mitten in der Wasserschicht

verbleibt. Dieser, als unreines Material anzusehende Teil des Destillates ist aus später zu ersehenden Gründen zum Vorlauf zu geben [1].

Die getrockneten Bromide wurden der Destillation im Vakuum bei 25 mm Druck unterworfen. Zuerst gehen hellgelbe — meistens leichte, unbromierte Öle — dann grünlich gefärbte und schliesslich dunkelgrüne bis schwarze Destillate von ichthyol- und kampherartigem Geruch über. Da bei der sorgsamen Trennung während der Wasserdampfdestillation unveränderte Kohlenwasserstoffe den Bromiden nicht wohl mehr anhaften konnten, so dürften die übergehenden leichten Öle beim Destillieren entstandene Zersetzungsprodukte sein. Allerdings konnte direkt keine Abspaltung von Bromwasserstoff beobachtet werden, weil das Gas beim Entstehen sofort abgesaugt wurde. Dagegen deutet die grüne bis schwarze Färbung darauf hin, dass hier ein Zersetzungsprocess unter Bromabspaltung und Kohlenstoffabscheidung vor sich gegangen ist.

Nach dreimal wiederholter Fraktionierung im Vakuum, bei welcher die entstandenen leichten Öle jedesmal beseitigt wurden, konnten die Bromide in zwei Hauptfraktionen von 60-90° und 90-111° aufgefangen werden. Die Wahl der weiten Grenzen der Fraktionen wurde dadurch veranlasst, dass einerseits Heusler [2] die Siedegrenze für Hexylen- und Heptylenbromid zwischen 65-75° und 75-80° angiebt, anderseits eine relativ grosse Menge der Bromide

[1] Vergl. S. 60.

[2] Ber. der D. chem. Ges. **28**, 496.

zwischen 108-111° überging. Die Verschiedenheit der Siedepunkte der Heusler'schen Bromide und der hier besprochenen ist dadurch begründet, dass der genannte Forscher bei 12 mm Druck, ich aber bei 25 mm arbeitete. Die Gesamtausbeute an so gereinigten Bromiden betrug nur etwa 10 ccm, während sie bei den nächsten Fraktionen zwischen 10 und 15 ccm schwankte. Ferner ist zu erwähnen, dass letztere sich unter gewöhnlichem Druck bereits nach kurzer Zeit zersetzen, so dass sämtliche Vorbereitungen zur Brombestimmung vor der Vakuumdestillation zu treffen sind, damit die Bromide nur während der letzten Wägung unter gewöhnlichem Druck verbleiben.

Die nach Carius ausgeführten Brombestimmungen ergaben folgende Resultate :

	Frakt. 60-90° :	Frakt. 90-111° :	
Angw. Subst. =	0,4258 g	0,2196 g	Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$:
Gef. AgBr =	0,5010 g	0,3053 g	
Gef. Br	50,06 %	59,15 %	65,50 %

Vergegenwärtigt man sich nun, dass bei dieser, wie bei den folgenden Fraktionen, weder die Benzolhomologen noch die Naphtene unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Bromierung haben erleiden können, ferner, dass aus den bereits erwähnten Gründen die Gegenwart von Alkylbromiden als ausgeschlossen zu betrachten ist, so konnten nur Olefinbromide in den analysierten Substanzen erwartet werden. Wenn trotzdem zu wenig Brom gefunden wurde, so lässt sich dies dadurch erklären, dass, wie

schon eingangs erwähnt wurde, den Hexylenen in der Fraktion bis 85° auch höhere Homologe beigemischt waren, von denen einige Heptylene unter 85° sieden; selbst Octylene und Nonylene sind nicht ausgeschlossen, weil die geringe Menge der Fraktion eine genügend oft wiederholte Rectification und damit den Ausschluss auch über 85° siedender Teile nicht ermöglichte. Ausserdem kann aber auch bei Aufhebung des Vakuums Abspaltung von Bromwasserstoff eingetreten sein.

b) *Bromierung der Fraktion 85-110°.*

Diese Fraktion kann nicht nur das normale Heptylen, das bei 98° siedet, sondern auch noch die anderen Heptylene enthalten, und es können ihr aus den früher angegebenen Gründen auch niedrig siedende Octylene (Diisobutylen siedet z. B. bei 102,5°, Heptylen aus Pelargonsäure bei 105-110°), ja selbst Nonylene etc. beigemischt sein.

Es wurden von dieser Fraktion 400 ccm resp. 291 g mit der gleichen Menge absolutem Äther gemischt. Der Verbrauch an Brom belief sich auf 60 g [1]. Der experimentelle Teil wie auch die gemachten Beobachtungen waren dieselben wie bei der vorigen Fraktion, mit Ausnahme dessen, dass bei 12 mm Druck destilliert wurde. Auch hier wurden zwei Hauptfraktionen von Bromiden aufgefangen und einer Brombestimmung unterworfen:

[1] Entsprechend 12,7 % Heptylen-Gehalt,
oder 14,5 % Octylen-Gehalt.

	Frakt. 80-95° :	Frakt. 95-105° :	
Angw. Subst. =	0,2175 g	0,2087 g	Berechnet für $C_7H_{14}Br_2$:
Gef. AgBr =	0,2778 g	0,2831 g	
Br =	54,34 %	57,69 %	62,07 %.

c) *Bromierung der Fraktion 110-135°.*

Auch in dieser Fraktion muss ausser den Octylenen, von denen das normale bei 124° siedet, die Anwesenheit höherer Homologen angenommen werden, teils weil die leichter flüchtigen Nonylene unter 135° sieden, teils aber auch, weil hinreichende Rectification zur Abscheidung aller über 135° siedenden Teile wegen der geringen Menge der Substanz nicht durchführbar war.

Von dieser Fraktion wurden 400 ccm resp. 301 g im gleichen Volumen absolutem Äther gelöst. Der Bromverbrauch belief sich auf 73,2 g [1]. Experimentelle Behandlung und Beobachtungen wie bei der Fraktion bis 85°. Vakuum von 12 mm. Die mit den zwei Hauptfraktionen der Bromide nach Carius ausgeführten Brombestimmungen ergaben :

	Frakt. 105-120° :	Frakt. 120-130 :	
Angw. Subst. =	0,2154 g	0,2028 g	Berechnet für $C_8H_{16}Br_2$:
Gef. AgBr =	0,2578 g	0,2536 g	
Gef. Br =	50,93 %	53,20 %	58,80 %.

[1] Entsprechend 17 % Octylen- oder 19,1 % Nonylen-Gehalt.

d) *Bromierung der Fraktion 135-160°.*

Für diese Fraktion gilt daselbe hinsichtlich möglicher Anwesenheit höherer Homologen, was schon unter a bis c ausgeführt wurde. N.-Nonylen siedet bei 153°. Zur Anwendung kamen von dieser Fraktion 400 ccm resp. 308 g, die im gleichen Volumen absolutem Äther gelöst wurden. Zur Bromierung wurden 92,4 g[1] Brom verbraucht. Aufarbeitung und Beobachtungen wie bei Fraktion bis 85°; das Manometer zeigte einen Druck von 12 mm an. Auch hier wurden zwei Hauptfraktionen gewonnen, die, einer Analyse nach Carius unterworfen, folgenden Bromgehalt aufwiesen:

	Frakt. 130-140°:	Frakt. 140-150°:	
Angw. Subst. =	0,2189 g	0,2036 g	Berechnet für $C_9H_{18}Br_2$:
Gef. AgBr =	0,2623 g	0,2426 g	
Gef. Br =	51,12 %	50,83 %	55,90 %

e) *Bromierung der Fraktion 160-185°.*

400 ccm resp. 319 g dieser Fraktion, die aus den angeführten Ursachen ausser Decylen auch noch höhere Homologe enthalten konnte, wurden mit dem gleichen Volumen absolutem Äther gemischt. Der Bromverbrauch belief sich auf 108 g[2]. Aufarbeitung und Beobachtungen wie oben. Das Manometer zeigte 12 mm Druck an. Es resultierten zwei Hauptfraktionen, die auffallenderweise denselben Siedepunkt

[1] Entsprechend 23,6 % Nonylen-Gehalt.
[2] Entsprechend 29,1 % Decylen-Gehalt.

haben, wie die beim Versuch mit der vorigen Fraktion aufgefangenen.

Eine Brombestimmung ergab folgende Resultate:

	Frakt. 130-140°:	Frakt. 140-150°:	
Angw. Subst. =	0,2090 g	0,2366 g	Berechnet für $C_{10}H_{20}Br_2$:
Gef. AgBr =	0,2347 g	0,2790 g	
Br =	47,84 %	47,93 %	53,33 %

Zusammenstellung der Resultate:

Fraktionen der Öle	Fraktionen der Bromide	Gefunden % Brom	Berechnet Brom für $C_nH_{2n}Br$	Berechnet Brom für $C_nH_{2n+1}Br$	Spec. Gew. der Bromide bei 16°
bis 85°	60-90° 25 mm	50,06	C_6	C_6	—
	90-110°	59,15	65,50	48,48	—
85-110°	80-95° 12 mm	54,34	C_7	C_7	1,4156
	95-105°	57,69	62,07	44,69	1,4911
110-135°	105-120° 12 mm	50,93	C_8	C_8	1,3725
	120-130°	53,20	58,80	41-45	1,4120
135-160°	130-140° 12 mm	51,12	C_9	C_9	1,3868
	140-150°	50,83	55,90	38,61	1,3630
160-185°	130-140° 12 mm	47,84	C_{10}	C_{10}	1,3700
	140-150°	47,93	53,33	36,20	1,3710

Die vorstehend zusammengestellten Resultate lassen eine Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten nicht in dem Masse erkennen, wie dies bei einheitlichen Körpern der Fall ist. Dabei

ist aber zu berücksichtigen, dass, wie schon erwähnt, die Einzelfraktionen schon von vornherein nicht bloss als aus Äthylenkohlenwasserstoffen mit gleichem Kohlenstoffgehalt bestehend anzusehen waren, dass vielmehr — zumal bei der weiten Spannung (25°) der Fraktionstemperaturen — den betreffenden Kohlenwasserstoffen jeweils noch höhere Homologe beigemischt gewesen sein mussten, weil, wie bereits bekannt, die leicht flüchtigen höheren Homologen oft niedriger sieden, als die normalen oder schwer flüchtigen Glieder mit einem Atom Kohlenstoff weniger aus derselben homologen Reihe. Dadurch wird aber der Bromgehalt erheblich herabgedrückt. Ebenso muss in Rücksicht gezogen werden, dass bei der notorischen Leichtigkeit, mit der viele der dargestellten Bromide Bromwasserstoff abspalten, sowie bei der Schwierigkeit, die letzten Reste nicht bromierter Kohlenwasserstoffe aus den Bromiden zu entfernen, der Bromgehalt der Produkte ebenfalls herabgedrückt wird.

Jedenfalls aber darf der Beweis für die Anwesenheit von Olefinen in den Cracking-Produkten als erbracht angesehen werden.

Mit Rücksicht auf die starken Einwände, welche in neuester Zeit gegen die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Olefine durch Absorption mit Schwefelsäure erhoben worden sind, insbesondere weil die Schwefelsäure angeblich starke Polymerisationen hervorrufe, ist es nicht ohne Interesse zu sehen, dass trotzdem die mit der Schwefelsäure- und mit der Brom-Methode erhaltenen Zahlen im grossen

und ganzen nicht schlecht miteinander übereinstimmen, zumal wenn man festhält, dass beiden Methoden gewisse Fehler naturgemäss anhaften. Auch beziehen sich die einen Zahlen auf Volumprozente, die anderen auf Gewichtsprozente, ein Fehler, der indessen wegen der geringen Abweichungen, welche die specifischen Gewichte der Bestandteile der einzelnen Fraktionen aufweisen, nicht gross sein kann. Legt man für den Olefingehalt die Absorptionszahlen zu Grunde, welche nach Behandlung mit Schwefelsäure und mit 2 $^1/_2$ %iger rauchender Schwefelsäure erhalten worden sind, und vergleicht man mit diesen die aus dem Bromverbrauch berechneten Mengen an Äthylen-Homologen, so ergiebt sich für :

Fraktion	bis 85°	85-110°	110-135°	135-160°	160-185°	
Olefingehalt bestimmt:						
Mit conc.-2 $^1/_2$ %iger rauch. H_2SO_4	12,5	16,5	17,0	21,5	26,5	Vol. %
Mit Brom . . .	10,8	12,7	17,0	23,6	29,1	Gew. %
	Hexyl.	Heptyl.	Octyl.	Nonyl.	Decyl.	
		14,5	19,1			
		Octyl.	Nonyl.			

Unter allen Umständen wird aber auch durch die beiderseitigen Resultate die Zunahme des Olefin-Gehaltes mit steigender Siedetemperatur des Cracking-Öles bestätigt.

3. Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Um einen Anhaltspunkt für die An- oder Abwesenheit cyklischer Kohlenwasserstoffe im Crackingöl

zu gewinnen, wurde die Gustavson'sche [1] Reaktion, die bereits geringe Spuren ringförmiger Kohlenwasserstoffe im Petroleum anzeigt, in Anwendung gebracht. 0,01 g Aluminium wurde im Reagenzrohr mit etwa 2 g Brom übergossen; bei der darauf folgenden Zugabe von etwa 2 ccm der Fraktion 110-135° fand eine heftige Reaktion statt, begleitet von teilweiser Verkohlung des Öles. Da zu erwarten stand, dass die ausgeschiedene Kohle das weitere Reaktionsbild verdecken würde, extrahierte ich den Inhalt des Reagenzglases mit Äther und filtrierte auf ein Uhrglas. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich feine Nadeln von Bromiden aus, die sowohl Derivate von Naphtenen als von Benzolhomologen sein konnten.

Auf dieses Resultat gestützt, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um eine grössere Menge bestimmter Benzolhomologen in Form ihrer Nitroderivate zu isolieren.

Etwa ein Liter des Ausgangsmateriales wurde in vier grössere, den Siedepunkten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe correspondierende Fraktionen zerlegt.

Frakt.	bis 95°	entspr.	dem	Benzol	Sdp. 80°
»	95-125°	»	»	Toluol	» 110°
»	125-150°	»	»	m-Xylol	» 137°
»	150-180°	»	»	Mesitylen	» 163°

Um nun unter den obwaltenden Verhältnissen möglichst gut die aromatischen von den Fettkohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte ziemlich regelmässig

[1] Ber. der D. chem. Ges. **16**, 2295.

zwischen denen der Benzolhomologen liegen, zu trennen und so reineres Ausgangsmaterial für die Nitrierung zu erhalten, wurden obige Öle einer siebenmaligen Destillation unter Benützung des Linnemann'schen Dephlegmators mit 4 und 6 Kugeln unterworfen, wobei die Grenzen der Fraktionen immer enger gezogen wurden, bis schliesslich letztere 3-4° unter und über dem Siedepunkte des betreffenden Kohlenwasserstoffes siedeten; 77-85°, 107-114°, 134-140°, 160-166°.

a) *Nachweis von Benzol.*

Fraktion 77-85° (8 g) wurde mit dem gleichen Volumen Nitriersäure (1 Tl. Salpetersäure + 2 Tle. Schwefelsäure) unter Kühlung behandelt, wobei der charakteristische Geruch nach Nitrobenzol auftrat. Nach Beendigung der schwachen Reaktion wurde das unveränderte Öl abgehoben und das Gemisch von Säure und Nitrobenzol in kaltes Wasser gegossen. Die geringe Menge des ausgeschiedenen Öles wurde von der Säure abgehoben und mit Zinn und Salzsäure reduciert. Eine Probe dieser sauren Lösung wurde mit Kalilauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, letzterer darauf abgehoben und über warmes Wasser geschichtet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der wässerige Rückstand abgekühlt und mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt, wobei eine intensiv violette Färbung, welche die Anwesenheit von Anilin anzeigt, eintrat.

Wenn auch bereits aus diesem Versuch der

Beweis des Vorhandenseins von Benzol im Crackingöl als erbracht anzusehen war, so erschien es doch wünschenswert, ein festes Benzolderivat zu isolieren.

Ein dahin zielender Versuch — nämlich aus der salzsauren Lösung das Anilin in Freiheit zu setzen und in Acetanilid überzuführen — misslang wegen der äusserst geringen Mengen an Substanz. Dagegen konnte bei einem noch später zu erwähnenden Versuch ein festes Benzolderivat isoliert werden.

Beim Nitrieren der Fraktion 60-85°, die auf Naphtene verarbeitet werden sollte, schieden sich nach Eingiessen der Säureschicht in Eiswasser und nach mehrtägigem Stehen lange Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol durch den Smp. 89° als m-Dinitrobenzol[1] identificiert werden konnten.

b) *Nachweis von Toluol.*

Die Fraktion 107-114° (36 g) wurde unter guter Kühlung in das gleiche Volumen rauchender Salpetersäure allmählich eingetragen und darauf mit dem gleichen Volumen concentrierter Schwefelsäure versetzt. Hierbei bildeten sich drei Schichten — unverändertes Öl, Nitroprodukte und Säure. Die mittlere Schicht wurde nach einiger Zeit in Eiswasser gegossen, wobei sich braune, harzigölige Brocken abschieden. Es wurde von einer Erwärmung des Reaktionsgemisches, d. h. der Säure und der gebildeten Nitroprodukte,

[1] Willgerodt (Ber. der D. chem. Ges. **25**, 609) giebt den Smp. 91° an.

abgesehen, da die möglicherweise vorhandenen Naphtene, die von Salpetersäure nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme angegriffen werden, ebenfalls Nitroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern. Das im Wasser ausgeschiedene unreine Nitroprodukt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die langen, prismatischen, spröden Nadeln hatten den Smp. 71°; Deville[1] giebt für 1-2-4-Dinitrotoluol den Smp. 70,5° an.

c) *Versuch zum Nachweis von Xylol.*

Die Fraktion 134-140° (36 g) wurde in der Absicht, ein Trinitroprodukt zu erhalten, in das doppelte Volumen eines Gemisches von 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Schwefelsäure langsam unter starker Kühlung gegeben und durchgeschüttelt. Anfangs verlief die Reaktion normal: ungefähr nach Zugabe der Hälfte des Öles trat aber beim Umschütteln mit geringen Mengen des neuzugesetzten, trotz guter Kühlung, eine heftige Reaktion ein.

Ich weise auf diese Erscheinung besonders hin, weil die Nitrierung von reinem m-Xylol glatt und bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, und dieses als Beispiel dafür dienen mag, wie sehr die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen anderer homologen Reihen derartige Versuche beeinflussen kann.

Nach vollendeter Nitrierung trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten: die obere enthielt die unveränderten Paraffinkohlenwasserstoffe

[1] Ann. der Chem. und Pharm. **44**, 304.

und eventuell einen Teil der Naphtene, die untere die Säure und Nitroprodukte; letztere Schicht wurde in Eiswasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen setzte sich am Boden des Gefässes ein harziger Körper ab, während die Flüssigkeit wie die Oberfläche braunrote Öltropfen aufwiesen. Nach längerem — zwölfstündigem — Stehen erstarrten diese; es wurde abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. — Aus den verschiedenen Krystallformen — einerseits Nadeln, anderseits glänzenden Schuppen — war ersichtlich, dass ein Gemisch zweier oder mehrerer Nitroderivate der Xylole, bezw. der bei der plötzlichen Erwärmung des Nitriergemisches entstandenen Nitronaphtene vorlag (Smp. 158°), weswegen wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erforderlich war. Die für das Trinitro-o-Xylol charakteristischen Schuppen machten die Gegenwart dieses Körpers wahrscheinlich; anderseits stellte das überwiegende Vorkommen von m-Xylol im Petroleum auch die Anwesenheit des Trinitroderivates dieses Kohlenwasserstoffes in Aussicht, und es wurde versucht, diesen letzteren Körper zu isolieren.

Die nach dem Umkrystallisieren erhaltenen seideglänzenden Nadeln hatten den Smp. 172°. — Es ist nicht möglich, diesen isolierten Körper mit aller Gewissheit als ein bestimmtes Nitro-Xylol anzusprechen, doch nähert sich der gefundene Schmelzpunkt am meisten dem von Luhmann[1] für 2-4-6-Trinitro-m-Xylol zu 177° angegebenen. Der Schmelzpunkt

[1] Ann. der Chem. und Pharm. **144**, 274.

für Trinitro-o-Xylol wird von Drossbach[1] bei 178° angegeben ; dieser Körper krystallisiert in glänzenden Schuppen. Die isolierte Verbindung aber liegt in Form glänzender Nadeln vor.

Wenn aber auch der von Luhmann beim Trinitro-m-Xylol bestimmte Schmelzpunkt und der für den isolierten Körper gefundene um 5° differieren, so ist durch die Krystallform doch wahrscheinlich gemacht, dass der isolierte Körper das 2-4-6-Trinitro-m-Xylol ist.

d) *Nachweis von Mesitylen und Pseudocumol.*

Als die Fraktion 160-185°, die behufs weiterer Verarbeitung auf Naphtene von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit werden sollte, nitriert und nach vollendeter Reaktion die Säureschicht in Eiswasser gegossen wurde, schieden sich nach einigem Stehen nadelförmige Krystalle ab. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie zwischen 165-172°.

C. Engler und Bock[2] haben in einer ganzen Reihe von natürlichen Mineralölen nach Behandlung der Fraktion 161-171° mit Salpeter-Schwefelsäure einen Nitrokörper erhalten, der constant bei 167° schmolz. Dieselben wiesen nach, dass ihnen eine Doppelverbindung von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol vorgelegen hatte, die auch in zahlreichen Verbindungen ähnlicher Art ihre Analoge

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2519.
[2] Bock, Inaug.-Diss. Freiburg i/B 1880.

hat. Später stellte auch Otten[1] Versuche an, um festzustellen, inwiefern die relative Mengen des einen und des anderen Nitrokörper auf den Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes von Einfluss seien.

Die Ergebnisse dieser Versuche, bei denen er von reinem Trinitromesitylen und reinem Trinitropseudocumol ausging, sind folgende :

		Kontrollbestimmungen Smp.	Smp.
1 Tl. Trinitro-mesitylen	+ 1 Tl. Trinitropseudo-cumol	173-215°	172-213°
1 Tl. »	+ 2 Tl. »	167-177°	167-175°
1 » »	+ 3 » »	167-171°	167-171°
1 » »	+ 3,25 »	168-171°	168-171°
1 » »	+ 3,60 »	165-167°	165-167°
1 » »	+ 3,675 »	167-169°	167-169°
1 » »	+ 3,75 »	167-170°	167-171°
1 » »	+ 4 »	167-172°	167-172°

Trinitromesitylen hat den Schmelzpunkt 232°, Trinitropseudocumol 185°.

Vergleicht man nun das letztere Glied der vorstehenden Tabelle mit dem beim Nitrieren der Fraktion 160-185° erhaltenen Nitrokörper, so macht die auffallende Ähnlichkeit der Schmelzpunkte es wahrscheinlich, dass hier eine Doppelverbindung von Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol vorliegt.

Um nun noch ein bestimmteres Resultat zu erhalten, wurde in der Absicht, das Mesitylen möglichst rein, vor allem ohne Beimengungen von Pseudocumol

[1] Otten, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1888.

zu isolieren, durch wiederholtes Fraktionieren ein Öl aufgefangen, welches zwischen 160 und 166° überging. Diese Fraktion wurde nun in ein Gemisch von 1 Volumen rauchender Salpetersäure und 2 Volumen concentrierter Schwefelsäure unter Kühlung und stetem Umschwenken eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde die Säureschicht vom unveränderten Öl getrennt und in Eiswasser gegossen, wobei sich nach einigem Stehen Krystallnadeln ausschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, wurden weisse Nädelchen erhalten, die bei 227° schmolzen.

Fittig[1] giebt als Schmelzpunkt des Trinitromesitylen 230-232° an. Hier ist der Schmelzpunktunterschied ein relativ so geringer, dass man den isolierten Körper als fast völlig reines Trinitromesitylen ansprechen darf.

4. Nachweis der Paraffine.

Wie bereits erwähnt, liegen die Siedepunkte der Paraffine mit einer gewissen Gleichmässigkeit zwischen denen der Benzolhomologen. Dieser Umstand machte es möglich, aus der nämlichen Portion des Ausgangsmateriales gleichzeitig die Benzolhomologen und die Paraffine durch Fraktionieren zu trennen. Auch hier siedeten die Endfraktionen 3 Grad unter und 3 Grad über dem Siedepunkte der betreffenden Methanhomologen. Das Ergebnis der bereits genannten

[1] Ann. **141**, 134.

neuesten Versuche, die den Beweis von der Angreifbarkeit der Paraffine durch Schwefelsäure erbracht hatten, lies es wünschenswert erscheinen, die zur Beseitigung der Olefine erforderliche Behandlung der Öle mit Schwefelsäure auf das zulässige Minimum zu beschränken.

Um die Entfernung der Olefine vollständig zu bewirken und die Paraffine möglichst zu schonen, wurden die Olefine zuerst bromiert und dann die abdestillierten leichten Teile nur wenig mit Schwefelsäure gewaschen. Die Fraktionen wurden getrocknet und ohne Zugabe von Äther aber unter starker Kühlung einer durchgreifenden Bromierung unterworfen, d. h. bis eine deutliche Bromwasserstoffabspaltung eintrat. Nun, wo bereits die schwerer von Brom angreifbaren Paraffine mit diesem zu reagieren anfingen, mussten die Olefine — eventuell bis auf geringe Spuren — in Bromide übergeführt worden sein. Bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation wurden die leichten Öle aufgefangen und jene unterbrochen, sobald die ersten sinkenden Tropfen der Bromide übergingen. Nach dreimaliger Wiederholung der Wasserdampfdestillation resultierten reine, leichte Öle. Um nun möglicherweise doch noch vorhandene Olefine in leicht zu beseitigende Polymerisationsprodukte oder Schwefelsäureester überzuführen, wurden die Öle, wie folgt, behandelt.

Im Scheidetrichter wurden sie zweimal mit 96 %iger concentrierter Schwefelsäure und zweimal mit 5 %iger rauchender Schwefelsäure durchgeschüttelt. Alsdann wurden, nach Trennung von der

Schwefelsäure, die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Nitrieren in ihre Nitroverbindungen übergeführt und nach Möglichkeit abgehoben. Da ein Teil der Nitroprodukte noch im Öl enthalten sein konnte, so wurde behufs Überführung jener in die salzsauren Salze der entsprechenden Amine die Ölschicht mit Zinn und Salzsäure behandelt, alsdann abgehoben, mit Wasser, 5 %iger Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Chlorcalicum getrocknet.

a) *Hexan.*

Die Fraktion 68-74° wurde, wie eben dargelegt, bromiert, mit Schwefelsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Da mittels der Flammenreaktion noch geringe Spuren von Brom nachgewiesen werden konnten, wurde die Fraktion 6 Stunden über metallischem Natrium unter Rückfluss erhitzt, wonach alles Brom entfernt war. Darauf folgte eine Einengung dieser Fraktion durch fraktionierte Destillation auf 68-71° und Trocknen über Natrium. Nach der ersten Analyse wurde letztere Operation wiederholt und der Kohlenwasserstoff von neuem analysiert.

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0757 g	Angw. Sub. = 0,0599 g
Gef. CO_2 = 0,2335 g	Gef. CO_2 = 0,1842 g
Gef. H_2O = 0,1088 g	Gef. H_2O = 0,0865 g
C = 84,01 %	C = 83,85 %
H = 15,98 »	H = 16,04 »

Berechnet für C_6H_{14} : C = 83,72
H = 16,28.

b) *Heptan.*

Zur Isolierung dieses Kohlenwasserstoffes wurde die Fraktion 95-101° nach obiger Vorschrift behandelt. Da auch hier noch eine schwache Bromreaktion konstatiert werden konnte, wurde über metallischem Natrium 6 Stunden erhitzt, die Fraktion zweimal auf 97-99° eingeengt und über Natrium getrocknet.

Die Resultate der zwei Elementaranalysen sind folgende :

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0572 g	Angw. Sub. = 0,0641 g
Gef. CO_2 = 0,1782 g	Gef. CO_2 = 0,1985 g
Gef. H_2O = 0,0784 g	Gef. H_2O = 0,0891 g
C = 84,98 %	C = 84,48 %
H = 15,21 »	H = 15,45 »

Berechnet für C_7H_{16} : C = 84,00, H = 16,00.

c) *Octan.*

Die Fraktion 121-127° wurde wie vorstehend behandelt und auf 124-126° eingeengt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I.	II.
Angw. Sub. 0,0700 g	Angw. Sub. 0,0408 g
Gef. CO_2 = 0,2182 g	Gef. CO_2 = 0,1270 g
Gef. H_2O = 0,0965 g	Gef. H_2O = 0,0567 g
C 85,00 %	C 84,80 %
H 15,28 »	H 15,44 »

Berechnet für C_8H_{18} : C = 84,21, H = 15,79.

d) *Nonan.*

Zur Isolierung dieses Kohlenwasserstoffes wurde mit der Fraktion 147-153° analog wie bei obiger verfahren, doch brauchte, da kein Brom mittels der Flammenreaktion nachgewiesen werden konnte, nicht über Natrium erhitzt zu werden.

Die Analysen der Endfraktion 150-152° ergaben folgende Resultate:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0645 g	Angw. Sub. = 0,0440 g
Gef. CO_2 = 0,2017 g	Gef. CO_2 = 0,1374 g
Gef. H_2O = 0,0879 g	Gef. H_2O = 0,0603 g
C = 85,27 %	C = 85,15 %
H = 15,03 »	H = 15,22 »

Berechnet für C_9H_{20}: C = 84,37, H = 15,62.

e) *Dekan.*

Die Fraktion 169-176° wurde ganz analog wie beim Nonan behandelt und auf 173-175° eingeengt. Auch hier konnte kein Brom nachgewiesen werden.

Die Resultate der Elementaranalysen sind folgende:

I.	II.
Angw. Sub. = 0,0599 g	Angw. Sub. = 0,0693 g
Gef. CO_2 = 0,1877 g	Gef. CO_2 = 0,2163 g
Gef. H_2O = 0,0853 g	Gef. H_2O = 0,0957 g
C = 85,47 %	C = 84,96 %
H = 15,82 »	H = 15,29 »

Berechnet für $C_{10}H_{22}$: C = 84,51, H = 15,49.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate:

Fraktion	Gefunden		Berechnet für	
68-71°	C 84,01 H 15,98	83,85 16,04	Hexan Sdp. 68-71°	83,72 16,28
97-99°	C 84,98 H 15,45	84,48 15,45	Heptan Sdp. 98°	84,00 16,00
124-126°	C 85,00 H 15,28	84,80 15,44	Octan Sdp. 124°	84,21 15,79
150-152°	C 85,27 H 15,03	85,15 15,22	Nonan Sdp. 150°	84,37 15,62
173-175°	C 85,47 H 15,82	84,96 15,29	Dekan Sdp. 173°	84,51 15,49

Da, wie diese Übersicht zeigt, nach Entfernung der Olefine und aromatischen Kohlenwasserstoffe die gefundenen Zahlen noch immer nicht genau den für die Paraffine berechneten Werten gleichkommen, indem der Kohlenwasserstoffgehalt zu gross und der Wasserstoffgehalt zu klein gefunden wird, ist es wahrscheinlich, dass neben Paraffinen, wenn auch nur geringe Mengen von Naphtenen im Crackingöl enthalten sein können.

Darf somit auch aus den erhaltenen Resultaten, ferner aus dem indifferenten Verhalten der Öle in Verbindung mit den ausgeführten Analysen geschlossen werden, dass erhebliche Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe vorhanden sind, dass diese aber noch Naphtene enthalten, so war es doch noch erforderlich, auch diese letzteren noch in bestimmter Weise nachzuweisen.

5. Nachweis der Naphtene.

Zunächst wurde die im hiesigen Laboratorium von C. Schneider[1] ausgearbeitete und auf dem Lichtbrechungsvermögen der betreffenden Öle beruhende Methode angewendet. Vergleicht man nämlich die specifischen Gewichte der entsprechenden Glieder aller Kohlenwasserstoffreihen, so wird eine grosse Verschiedenheit derselben bemerkbar und zwar derart, dass die Paraffine das kleinste, die Benzolkohlenwasserstoffe das grösste specifische Gewicht (d) haben, während, die specifischen Gewichte der Olefine und Naphtene zwischen diesen Grenzwerten liegen. Ein Gleiches gilt auch von den Lichtbrechungsexponenten (n) der homologen Reihen. Combiniert man diese beiden Werte zu dem Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, so giebt der Quotient das sogenannte specifische Brechungsvermögen (s) an [2], wenn für beide Werte die gleiche Temperatur beobachtet worden.

Wenn man die specifischen Gewichte (d) der vier Kohlenwasserstoffgruppen der Paraffine, der Olefine, der Naphtene und Benzole vergleicht, so findet man, dass in dieser Reihe ein Steigen von den gesättigten nach den ungesättigten Gliedern mit gleicher Kohlenstoffatomzahl stattfindet. Gleiches gilt für die Brechungsexponenten (n), während für die nach der

[1] Inaug.-Diss., Giessen 1888.

[2] Nach neueren Bestimmungen lautet die Formel zwar $\frac{n^2-1}{(n^2+1)d}$: indessen ist die Differenz so klein, dass ich bei der bisher üblichen Berechnungsweise stehen geblieben bin, um den Vergleich mit früheren Resultaten zu ermöglichen.

Brühl'schen Constanten (Wasserstoff-Linie) berechneten specifische Brechungsvermögen (s) die Naphtene den geringsten Wert (s) aufweisen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Spec. Gew. bei 0° (d)	Brech.-Expon. (n)	Spec. Brech. Vermögen (s)
Hexan	0,6753	1,3785	0,5605
Hexylen	0,6997	1,3989	0,5702
Hexanaphten	0,7600	1,4126	0,5429
Benzol	0,8995	1,5155	0,5731

Analoges zeigt sich natürlich auch in den höheren homologen Reihen.

Sofern nun ein Flüssigkeitsgemisch in der Hauptsache aus Paraffinen und Olefinen besteht und die Naphtene und Benzole nur in geringer Menge vertreten sind, wie es hier zu erwarten ist, so muss bei Hinwegnahme der Olefine (und Benzole) — specifisches Gewicht, Brechungsexponent und specifisches Brechungsvermögen geringer werden. Nimmt man dann aber auch die Naphtene heraus, so müssen wohl auch wieder specifisches Gewicht und Brechungsexponent eine Abnahme, dagegen das specifische Brechungsvermögen eine Zunahme erfahren.

Es wurde nun, um diese Anhaltspunkte für den Nachweis der Naphtene auszunützen, in folgender Weise gearbeitet :

Nachdem das specifische Gewicht dieser Öle mittels der Mohr'schen Wage ermittelt und ihr Brechungsexponent mit einem kleinen auf die Natriumlinie bei 15° geaichten Abbé'schen Refraktometer

bestimmt worden war, wurden sie mit concentrierter Schwefelsäure geschüttelt, alsdann mit 5 % iger Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach erneuter Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten wurden nun die Öle mit warmer, 5 % iger rauchender Schwefelsäure geschüttelt, wie vorhin gewaschen und getrocknet, worauf die dritte Bestimmung ihrer specifischen Gewichte und Brechungsexponenten folgte.

Die hierbei erhaltenen Resultate sind in folgenden drei Tabellen zusammengestellt.

α. Specifisches Gewicht bei 15° :

Fraktion	ungereinigt	Nach Beh. mit conc. H_2SO_4	Nach Beh. mit 5 %iger rauch. H_2SO_4
85-110°	0,7281	0,7258	0,7185
110-135°	0,7525	0,7494	0,7285
135-160°	0,7712	0,7674	0,7414
160-185°	0,7927	0,7894	0,7769

β. Brechungsexponent :

Fraktion	ungereinigt	Nach Beh. mit conc. H_2SO_4	Nach Beh. mit 5 %iger rauch. H_2SO_4
85-110°	1,4180	1,4160	1,4130
110-135°	1,4200	1,4180	1,4150
135-160°	1,4290	1,4250	1,4140
160-185°	1,4410	1,4390	1,4340

γ. Specifisches Brechungsvermögen :

Fraktion	ungereinigt	Nach Beh. mit conc. H_2SO_4	Nach Beh. mit 5%iger rauch. H_2SO_4
85-110°	0,5741	0,5731	0,5746
110-135°	0,5580	0,5571	0,5696
135-160°	0,5565	0,5538	0,5584
160-185°	0,5563	0,5561	0,5586

Das specifische Gewicht jeder Fraktion wird also nach Behandlung mit concentrierter und rauchender Schwefelsäure immer kleiner, desgleichen auch der Brechungsexponent ; das specifische Brechungsvermögen fällt aber zuerst und steigt dann wieder.

Betrachtet man diese Ergebnisse unter Berücksichtigung des oben Gesagten, so darf der Nachweis von Naphtenen in den untersuchten Ölen als erbracht angesehen werden.

Um nun noch auf andere Art die Anwesenheit von Naphtenen im Crackingöl nachzuweisen, wurde folgendermassen verfahren. Das Ausgangsmaterial wurde in die bereits des öfteren genannten Fraktionen zerlegt, durch Ausschütteln mit Schwefel- und Salpetersäure von Olefinen und Benzolhomologen befreit, auf den einzelnen Siedepunkten der betreffenden Naphtene entsprechende Fraktionen innerhalb zweier Grade eingeengt und der Elementaranalyse unterworfen. Zu diesem Versuch wurden diejenigen Öle verwendet, die zum Nachweis der Olefine mittels ihrer Bromide gedient hatten [1]. Wie erinnerlich gingen

[1] Vergl. S. 36.

bei der dem Bromierungsprocess folgenden Wasserdampfdestillation zuerst die leichten, unveränderten Öle, gemischt mit Äther, über. Der Äther wurde so gut als möglich abdestilliert, was, wie aus einer folgenden Tabelle zu ersehen sein wird, bei den niedrigst siedenden Fraktionen nur teilweise gelang.

Da bei der Bromierung der Olefine diese Reaktion frühzeitig, bei kaum beginnender Bromwasserstoffabspaltung unterbrochen wurde, so konnten noch geringe Mengen jener in diesem Öle enthalten sein. Behufs ihrer Beseitigung wurden die einzelnen Fraktionen unter guter Kühlung in gleicher Weise, wie die zum Nachweis der Paraffine bestimmten Öle, bromiert und der fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen, worauf die Säurewäsche folgte.

Die Behandlung mit Säuren wurde in diesem Falle folgendermassen modificiert und als genügend erkannt.

1. 1 Vol.-Teil Öl + $^1/_2$ Vol.-Teil (H_2O + 2 H_2SO_4)
2. 1 Vol.-Teil Öl + 1 Vol.-Teil conc. H_2SO_4
3. 1 Vol.-Teil Öl + $^1/_2$ Vol.-Teil 2 $^1/_2$ %ige rauch. H_2SO_4
4. 1 Vol.-Teil Öl + 1 Vol.-Teil (HNO_3 + 2 H_2SO_4).

Die bei der Nitrierung der Öle entstandenen Nitroderivate der Benzolhomologen wurden zwecks ihrer Entfernung mit Zinn und Salzsäure reduciert. Die von der salzsauren Lösung abgehobenen Öle wurden nun mit Wasser, dann mit Alkali und wieder mit Wasser gewaschen. Die so gereinigten Öle, die ausser Paraffinen nur noch Naphtene enthalten konnten, wiesen bei ihrer Verbrennung an einem Stückchen

Kupferoxyd die für Brom charakteristische grüne Färbung der Flamme auf. Wenn auch diese Reaktion bereits die geringsten Spuren eines Halogens nachzuweisen imstande ist und die grüne Färbung der Flamme nur schwach war, so mussten doch selbst diese geringen Verunreinigungen von Brom entfernt werden, was wieder durch Kochen mit Natrium geschah. Während nun die höheren Fraktionen — dank dem Umstande, dass das Natrium bei ihrem Sieden schmolz, und sie stets mit der glänzenden Oberfläche des Metalls in Berührung blieben — leicht und in kurzer Zeit von dem verunreinigenden Brom befreit werden konnten, nahm diese Operation bei den niederen Fraktionen längere Zeit in Anspruch. Kurz nach Beginn des Siedens überzog sich in letzterem Fall das Natrium mit einer braunen Kruste, die einer weiteren Einwirkung auf das Öl entgegenwirkte und immer wieder die Einführung von frischem Natrium notwendig machte.

Die Abnahme des Volumens, die durch obige Reinigung der Öle bewirkt wurde, geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

Fraktion	bis 85°	85-110°	110-135°	135-160°	160-185°
1. Nach Beh. mit Brom, Wasserdampf und NaOH	108ccm	154ccm	215ccm	247ccm	236ccm
2. Nach Beh. mit verd. H_2SO_4	78	149	210	237	230
3. Nach Beh. mit conc. H_2SO_4	70	139	198	218	220
4. Nach Beh. mit rauch. H_2SO_4.	67	125	183	209	205
5. Nach Beh. mit HNO_3 und H_2SO_4	60	115	171	195	188
6. Nach Beh. mit Wasserdampf	50	103	158	180	168
Verlust in %	53,71	33,12	26,51	27,12	28,82

Bei der Fraktion bis 85° ist die starke Volumabnahme augenscheinlich auf Kosten des dem Öl beigemengten Äthers zu setzen, da das Verschwinden von 30 ccm, bei einer so gründlichen vorangegangenen Entfernung der Olefine, nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keine andere plausible Erklärung finden kann. Diese so gereinigten Öle wurden nun einer siebenmaligen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Grenzen der Fraktionen immer enger gezogen wurden, bis sie schliesslich auf solche eingeengt waren, die den betreffenden Naphtenen entsprachen und innerhalb zweier Grade übergingen. Nachdem alle Fraktionen der Elementaranalyse unterworfen worden, wurden jene noch einmal fraktioniert, über Natrium getrocknet und wieder analysiert.

Die Siedepunkte der hier in Betracht kommenden Naphtene sind folgende [1] :

Hexanaphten	Siedepunkt	78-80°
Heptanaphten	»	100-101°
Octonaphten	»	119°
Nononaphten	»	135-136°
Dekanaphten	»	160-162°
Undekanaphten	»	180-182°.

Die erhaltenen Resultate sind aus nachstehenden Analysen-Protokollen ersichtlich.

[1] Nach Beilstein's Handbuch, II. Band, III. Aufl.

Fraktion 78-80° :

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0507 g	0,0387 g
Gef. CO_2	= 0,1577 g	0,1202 g
Gef. H_2O	= 0,0712 g	0,0531 g
C	= 84,81 %	84,70 %
H	= 15,58 »	15,24 »

Fraktion 100-102° :

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0406 g	0,0372 g
Gef. CO_2	= 0,1267 g	0,1154 g
Gef. H_2O	= 0,0566 g	0,0507 g
C	= 84,97 %	84,59 %
H	= 15,49 »	15,16 »

Fraktion 119-121° :

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0543 g	0,0372 g
Gef. CO_2	= 0,1693 g	0,1157 g
Gef. H_2O	= 0,0742 g	0,0511 g
C	= 85,02 %	84,79 %
H	= 15,17 »	15,24 »

Fraktion 135-137° :

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0418 g	0,0564 g
Gef. CO_2	= 0,1308 g	0,1762 g
Gef. H_2O	= 0,0592 g	0,0774 g
C	= 85,12 %	85,10 %
H	= 15,50 »	15,24 »

Fraktion 160-162°:

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0589 g	0,0465 g
Gef. CO_2	= 0,1842 g	0,1454 g
Gef. H_2O	= 0,0811 g	0,0613 g
C	= 85,72 %	85,27 %
H	= 15,45 »	14,62 »

Fraktion 180-182°:

	I.	II.
Angew. Subst.	= 0,0589 g	0,0672 g
Gef. CO_2	= 0,1839 g	0,2106 g
Gef. H_2O	= 0,0824 g	0,0898 g
C	= 85,06 %	84,91 %
H	= 15,45 »	14,89 »

In nachstehender Tabelle finden sich diese Resultate neben den für die Naphtene und die entsprechenden Paraffine berechneten Werten übersichtlich zusammengestellt.

Fraktion	Gefunden		Berechnet für		
78-80° Hexanaphten	C 84,81 H 15,58	84,70 15,24	Naphtene C = 85,72 H = 14,28	Hexan	83,72 16,28
100-102° Heptanaphten	C 84,97 H 15,49	84,59 15,16	idem	Heptan	84,00 16,00
119-121° Octonaphten	C 85,02 H 15,17	84,79 15,24	idem	Octan	84,21 15,79
135-137° Nononaphten	C 85,12 H 15,50	85,10 15,24	idem	Nonan	84,38 15,63
160-162° Dekanaphten	C 85,72 H 15,45	85,27 14,62	idem	Dekan	84,51 15,49
180-182° Undekanaphten	C 85,06 H 15,45	84,91 14,89	idem	Undekan	84,62 15,38

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den für Naphtene einerseits und die einzelnen Paraffine anderseits berechneten Werten, so ist ersichtlich, dass jene mit einer ziemlichen Regelmässigkeit zwischen den beiden letzteren stehen. Da bei der Sorgfalt, die beim Fraktionieren zur Isolierung der Naphtene verwendet wurde, bedeutend bessere Resultate zu erwarten waren, ist für das Gegenteil nur die Erklärung zulässig, dass allerdings Naphtene im Crackingöl vorhanden sind, aber nur in verhältnismässig geringen Mengen.

Der auffallend geringe Gehalt an Essenzen (vergl. S. 20) des mir zur Verfügung gestellten technischen Crackingöles liess mich vermuten, dass bei der Gewinnung dieses Öles durch nicht genügende Condensation die leichten Teile der Dissociationsprodukte verloren gegangen wären. Ich habe desshalb einen Versuch im Kleinen ausgeführt, bei dem ich schwere Petroleumrückstände (aus Galizien) einem längerem Kochprocess am aufsteigenden Kühler unterzog. In der That entwickelten sich dabei brennbare Gase, und es entstanden leichter siedende Produkte.

Die Rückstände gaben vor dem Kochen unter 300° nichts mehr ab, während nach dem Kochen diese Fraktion erhalten wurde.

Zur Anwendung kamen je ein Liter Rückstände vom specifischen Gewicht 0,9403 (A) bezw. 0,9176 (B). Der Kochprocess wurde alle 8 Tage unterbrochen und die entstandenen leichten Teile bis 200° übergetrieben. Rückstand A gab nach 3-wöchigem Sieden 25 ccm eines einmal rectificierten Öles vom specifischen Gewicht 0,7816; Rückstand B lieferte nach $4\frac{1}{2}$ wöchigem Kochen 40 ccm eines einmal fraktionierten Destillates vom specifischen Gewicht 0,8009. Diese Öle, die bei 55° zu sieden begannen, wurden wieder je zweimal fraktioniert und in folgende Fraktionen zerlegt.

	Vom Rückstand A.	Vom Rückstand B.
Fraktion	55-90° — 1 ccm	— 1,5 ccm
»	90-115° — 1,5 ccm	— wenige Tropfen
»	115-140° — 5,5 ccm	— 10,5 ccm
»	140-165° — 7,0 ccm	— 10,0 ccm
»	165-190° — 4,0 ccm	— 7,5 ccm
	19,0 ccm	— 29,5 ccm

Vergegenwärtigen wir uns nun, dass der Gehalt des untersuchten Crackingöles an Essenzen nur 1,9 % betrug, so ergiebt sich aus diesen Resultaten eine solche Abweichung vom Verhalten des technischen Produktes, dass meine Annahme, es hätte ein starker Verlust an Essenzen durch nicht genügende Condensation bei der Gewinnung des Crackingöles im Grossen stattgefunden, sich als begründet erwiesen hat.

Eine nähere Idenficierung dieses von mir dargestellten Crackingöles in Bezug auf seinen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen, Olefinen etc. mit demjenigen des technischen Öles war wegen der erhaltenen geringen Mengen nicht durchführbar.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Grüning, evang. Konfession, wurde am 5./17. Oktober 1872 als Sohn des erbl. Ehrenbürgers Bernhard Grüning und seiner Ehefrau Marie, geb. Kibbel, zu St.-Petersburg geboren, woselbst ich die humanistische Gymnasial-Abteilung der «deutschen Hauptschule zu St.-Petri» vom Jahre 1882 an besuchte und sie im Mai 1892 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Oktober desselben Jahres begann ich mein Studium der Chemie an der Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe, setzte es von Ostern 1895 bis Ostern 1896 an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin fort, um dann wieder an die Grossh. Technische Hochschule zu Karlsruhe zurückzukehren. Hier führte ich vorliegende Arbeit aus. Von Ostern bis zum November 1897 studierte ich an der Universität Freiburg in der Schweiz.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Laboratorien und praktischen Kurse folgender Herren Professoren und Docenten:

in Karlsruhe: H. Bunte, E. Dieckhoff, C. Engler, Friedländer, Futterer, Haber, Kast, Klein, Knop (†), Lehmann, Lindner, Scholl, Wiener (†);

in Charlottenburg: A. Bistrzycki, Herzfeld, Hirschwald, Hörmann, Jurisch, v. Knorre, C. Liebermann, Rüdorf, O. N. Witt;

in Freiburg (Schweiz): H. Baumhauer, A. Bistrzycki, de Girard, J. von Kowalski.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.